

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-239496

(43) 公開日 平成8年(1996)9月17日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 7/04	C E S		C 0 8 J 7/04	C E S F

審査請求 有 請求項の数32 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-16432

(22) 出願日 平成8年(1996)2月1日

(31) 優先権主張番号 3 8 1 8 1 0

(32) 優先日 1995年2月1日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 593013535

ビー ケミカル カンパニー
アメリカ合衆国, イリノイ 60438, ラン
ジング, イースト ワンハンドレッドセブ
ンティス ストリート, 2700

(72) 発明者 マイケル ルイス ジャクソン
アメリカ合衆国, イリノイ 60525, ラグ
ランジ, ノース エッジウッド アベニュー
161

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン用の接着促進剤

(57) 【要約】

【課題】 プラスチック材料用の接着促進熱硬化性コーティングを提供する。

【解決手段】 (a) エチレン及びプロピレンからなる群より選ばれる少なくとも1種のモノマーと高級 α -オレフィンとのハロゲンを含まないコポリマー、このコポリマーには α 、 β -不飽和ジカルボン酸もしくはその無水物がグラフトしている、(b) 塩基、及び(c) 少なくとも2個のエポキシ基を含む水分散性樹脂を含む水性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) エチレン及びプロピレンからなる群より選ばれる少なくとも1種のモノマーと高級 α -オレフィンとのハロゲンを含まないコポリマー、このコポリマーには α 、 β -不飽和ジカルボン酸もしくはその無水物がグラフトしている、

(b) 塩基、及び

(c) 少なくとも2個のエポキシ基を含む水分散性樹脂を含む水性組成物によりコートされたポリオレフィン樹脂表面を有する製品。

【請求項2】 表面上のポリオレフィン樹脂がポリプロピレン及び熱可塑性オレフィンからなる群より選ばれる、請求項1記載の製品。

【請求項3】 選択されたモノマーがプロピレンである、請求項1記載の製品。

【請求項4】 グラフトする前の(a)のプロピレン部分が全コポリマーの少なくとも約20重量%である、請求項3記載の製品。

【請求項5】 (a)のグラフト化されたコポリマーがジカルボン酸もしくはその無水物を約1〜約20重量%含む、請求項1記載の製品。

【請求項6】 ジカルボン酸無水物が無水マレイン酸である、請求項1記載の製品。

【請求項7】 グラフト化されたコポリマーの数平均分子量が約3000〜約55,000である、請求項1記載の製品。

【請求項8】 (a)のグラフト化されたコポリマーが無水マレイン酸を約1〜約20重量%含む、請求項3記載の製品。

【請求項9】 (a)のコポリマーの α -オレフィン部分がヘキセン-1である、請求項1記載の製品。

【請求項10】 ヘキセン-1の量がグラフトする前の全コポリマーの約10〜約80重量%である、請求項9記載の製品。

【請求項11】 ヘキセン-1の量がグラフトする前の全コポリマーの約60重量%である、請求項10記載の製品。

【請求項12】 (a) エチレン及びプロピレンからなる群より選ばれる少なくとも1種のモノマーと高級 α -オレフィンとのハロゲンを含まないコポリマー、このコポリマーには α 、 β -不飽和ジカルボン酸もしくはその無水物がグラフトしている、

(b) 塩基、及び

(c) 少なくとも2個のエポキシ基を含む水分散性樹脂を含む水性組成物。

【請求項13】 選択されたモノマーがプロピレンである、請求項12記載の組成物。

【請求項14】 グラフトする前の(a)のプロピレン部分が全コポリマーの少なくとも約20重量%である、請求項13記載の組成物。

【請求項15】 (a)のグラフト化されたコポリマーが

ジカルボン酸もしくはその無水物を約1〜約20重量%含む、請求項12記載の組成物。

【請求項16】 ジカルボン酸無水物が無水マレイン酸である、請求項12記載の組成物。

【請求項17】 グラフト化されたコポリマーの数平均分子量が約3000〜約55,000である、請求項12記載の組成物。

【請求項18】 (a)のグラフト化されたコポリマーがジカルボン酸もしくはその無水物を約1〜約20重量%含む、請求項13記載の組成物。

【請求項19】 ジカルボン酸無水物が無水マレイン酸である、請求項18記載の組成物。

【請求項20】 (a)のコポリマーの α -オレフィン部分がヘキセン-1である、請求項12記載の組成物。

【請求項21】 ヘキセン-1の量がグラフトする前の全コポリマーの約10〜約80重量%である、請求項20記載の組成物。

【請求項22】 ヘキセン-1の量がグラフトする前の全コポリマーの約60重量%である、請求項21記載の組成物。

【請求項23】 (a) エチレン及びプロピレンからなる群より選ばれる少なくとも1種のモノマーと高級 α -オレフィンとのハロゲンを含まないコポリマー、このコポリマーには α 、 β -不飽和ジカルボン酸もしくはその無水物がグラフトしている、

(b) 塩基、及び

(c) 少なくとも2個のエポキシ基を含む水分散性樹脂を含む水性組成物を表面にスプレーし、約25℃〜約150℃の温度において硬化することにより形成された接着促進コーティングを表面に有するポリオレフィン樹脂製品。

【請求項24】 選択されたモノマーがプロピレンである、請求項23記載の製品。

【請求項25】 グラフトする前の(a)のプロピレン部分が全コポリマーの少なくとも約20重量%である、請求項24記載の製品。

【請求項26】 (a)のグラフト化されたコポリマーがジカルボン酸もしくはその無水物を約1〜約20重量%含む、請求項23記載の製品。

【請求項27】 ジカルボン酸無水物が無水マレイン酸である、請求項23記載の製品。

【請求項28】 グラフト化されたコポリマーの数平均分子量が約3000〜約55,000である、請求項23記載の製品。

【請求項29】 ジカルボン酸無水物が無水マレイン酸である、請求項26記載の製品。

【請求項30】 (a)のコポリマーの α -オレフィン部分がヘキセン-1である、請求項23記載の製品。

【請求項31】 ヘキセン-1の量がグラフトする前の全コポリマーの約10〜約80重量%である、請求項30記載の製品。

10

20

30

40

50

【請求項32】 ヘキセン-1の量がグラフトする前の全コポリマーの約60重量%である、請求項31記載の製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオレフィンポリマーからなるプラスチック材料用の接着促進熱硬化性コーティングに関する。その低い表面エネルギー及び非極性のため、そのようなポリマーに装飾及び／又は保護コーティングを施すことはとても困難である。詳細には、本発明は、ハロゲンを含まない接着促進コーティングに関する。さらに詳細には、本発明は、VOC（揮発性有機化合物）を含まない水性コーティング組成物であって、この組成物を表面に塗布し、高温において焼成することにより硬化させると、コーティングに対するポリオレフィン製品の接着性が改良される組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性オレフィン（TPO）と呼ばれるゴムにより改質されたポリプロピレン及びポリプロピレンを含む化合物のようなポリオレフィンの使用は、その低コスト、低重量、耐衝撃性、成形の容易さ、及び再使用性のため、1970年代より自動車産業のような分野において大きく成長した。それはエアバッグカバー、ダッシュボード、トリムのような内装品及び外装品に用いられてきた。

【0003】ポリプロピレンのアイソタクチック結晶質構造は0.02〜0.03ニュートン/m（20〜30ダイン/cm）の低い表面エネルギーを与え、それによりほとんどのコーティングが湿潤しない又は接着しない表面を与える。この表面は通常のコーティング方によりペイントできるようにするため物理的もしくは化学的に改質しなければならない。プラズマ処理及びコロナ放電はイオン化ガスを用い、ポリプロピレンもしくはTPOの表面を酸化し、その表面エネルギーを高め、そしてコーティングと化学的及び機械的に結合できるようにする。しかしながら、この表面は一時的に酸化されるが、エネルギーが再び低下する前にコーティングを施さねばならない。この方法は複雑な形状の自動車部品を含む場合に、製造工程において困難でありかつ費用がかかる。火炎処理も表面を酸化するが、これは表面までの炎の距離を正確にする必要があり、このことは異なる形状及び大きさの部材をコーティングする製造ラインにおいて制御を困難にする。プロピレンもしくはTPOの表面をエッチングもしくは溶解するためにTCE（1,1,1-トリクロロエタン）が用いられるが、揮発性有機化合物（VOC）及び毒性のため、この方法は廃止されている。ポリプロピレン及びTPOをペイントするためのより一般的な方法は、表面への接着を与える塩素化ポリオレフィン樹脂を用いる接着促進プライマーコーティングの使用である。このコーティングは映像工程において容易に使用でき、短いフ

ラッシュもしくはベーキングの後にトップコートすることができる。しかしながら、溶剤を含む塩素化ポリオレフィン樹脂は溶解性が限られており、主にキシレンもしくはトルエンのような芳香族溶剤とのみ相溶性であり、ポリプロピレンもしくはTPOの表面にコーティングするためには $6.83 \times 10^{-4} \text{ kg/m}^3$ （5.7 ポンド/ガロン）以上のVOCでスプレーしなければならない。これは厳しい連邦及び州の排出基準に従う必要がある業者には問題である。

10 【0004】塩素化ポリオレフィン樹脂の水性分散液は $1.2 \times 10^{-4} \sim 0 \text{ kg/m}^3$ （1.0〜0ポンド/ガロン）のVOCを有する接着促進剤コーティングに配合されたが、この材料のコストが高いため、VOC含量が低いにもかかわらず市場では受け入れられなかった。この水性接着促進組成物中の塩素の存在はまだ環境上問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ポリプロピレンをベースとする基材用のハロゲンを含まない熱硬化性接着促進コーティングを提供することを目的とする。本発明の他の目的は、ポリプロピレンをベースとする基

20 材へのその後のコーティングの接着を促進する非ハロゲン化樹脂を含み、かつVOCを含まないコーティング組成物を提供することである。

【0006】本発明の他の目的は、ポリプロピレンをベースとする表面へのその後のコーティングの接着を促進する非ハロゲン化樹脂を含み、かつVOCを含まないコーティング組成物でコートされたポリプロピレンをベースとする表面を有する製品を提供することである。

30 【0007】本発明の他の目的は、乾燥するとポリプロピレンをベースとする表面へのその後のコーティングの接着を促進する非ハロゲン化樹脂を含み、かつVOCを含まない水性コーティング組成物でコートされたポリプロピレンをベースとする表面を有する製品を提供することである。

【0008】本発明の他の目的は、高湿度条件においてガソリンと接触した際にその後のコーティングの接着を促進するコーティングを有するポリプロピレンをベースとする製品を提供することである。

【0009】

40 【課題を解決するための手段】以下の記載より明らかとなるであろうこれら及び他の目的は、(a) エチレン及びプロピレンからなる群より選ばれる少なくとも1種のモノマーと高級 α -オレフィンとのハロゲンを含まないコポリマー、このコポリマーには α 、 β -不飽和ジカルボン酸もしくはその無水物がグラフトしている、(b) 塩基、及び(c) 少なくとも2個のエポキシ基を含む水分散性樹脂を含む水性組成物によりコートされたポリオレフィン樹脂表面を有する製品により提供される。

50 【0010】アクリル、ポリウレタン、及びメラミンを含む他のポリマーを上記組成物に混合してもよい。これ

らの樹脂は系の物理特性を改良するために用いられる。さらに、所望の美的効果及び機能を与えるために顔料及び添加剤を用いてもよい。ポリオレフィン表面はポリオレフィンより製造された製品の表面であってもよく、又は他の材料より製造された製品上のフィルムの表面であってもよい。本発明に特に適した製品は、高湿度に曝されかつガソリンと繰り返し接触されるであろうポリプロピレンをベースとする自動車部品である。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の水性コーティング組成物の成分(a)のオレフィンコポリマーはエチレン及び/又はプロピレンと高級 α -オレフィンとのランダムコポリマー又はブロックコポリマーである。本発明に適したプロピレン/ α -オレフィンコポリマーは、Eastman Chemical Products, Inc. 及びRexene Companyより市販入手可能である。本発明に適したエチレン/ α -オレフィンコポリマーは商標FLEXIMERSとしてUnion Carbideより市販入手可能である。その例としては、エチレン/ブテン、エチレン/ヘキセン、及びエチレン/ブテン/ヘキセンコポリマーが挙げられる。高級 α -オレフィンとプロピレンのランダムコポリマーが好ましく、プロピレン部分の割合は好ましくは10重量パーセント以上である。それが10重量%未満である場合、ポリプロピレンへの接着は弱く、これは望ましくない。高級 α -オレフィンの例は、ブテン-1、ペンテン-1、及びヘキセン-1を含む。これらのうち、ヘキセン-1がポリマーの物理特性の観点から好ましい。ヘキセン-1のレベルは10~80重量%であってよく、好ましいレベルはプロピレン/ α -オレフィンコポリマー組成物の約60重量パーセントである。高級 α -オレフィンの2種以上の混合物をエチレンもしくはプロピレンと共重合してよく、又はエチレンとプロピレンの混合物と共重合してもよい。

【0012】プロピレン/ α -オレフィンコポリマーにグラフト共重合される α 、 β -不飽和ジカルボン酸もしくはその酸無水物の例は、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリルコハク酸、メサコン酸及びアコニチン酸、並びにこれらの酸無水物である。 α 、 β -不飽和ジカルボン酸もしくはその酸無水物の量は好ましくはグラフトされたコポリマーの約1~約20重量%である。1重量%以下では、水中の分散安定性が低くなり、20重量%を越えるとグラフト能が低下し、経済的ではない。約2~約10重量%が特に好ましく、約4~約7重量%がさらに好ましい。

【0013】 α 、 β -不飽和ジカルボン酸もしくはその酸無水物とグラフトした後のオレフィンコポリマーの数平均分子量(ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)により測定)は好ましくは3000~55,000である。3000以下ではポリオレフィン樹脂への接着が弱く、55,000を越えると高い粘度のため水への分散が困難になる。分子量をこの範囲にすることは、原料のコポリマーの分子量及び

グラフト反応を行う際の条件を選択することにより可能である。また、このグラフト反応は原料のコポリマーの分子量を低下させた後に行ってもよい。

【0014】オレフィンコポリマーへの α 、 β -不飽和ジカルボン酸もしくはその酸無水物のグラフト重合は、オレフィンコポリマーをその融点以上に加熱することにより液化し、遊離基発生剤の存在下においてグラフト重合を行う公知の方法によって行ってもよい。この生成物を以後、酸グラフト化オレフィンコポリマーと呼ぶ。

【0015】この方法を用いる場合、攪拌器、パンバリミキサー、ニーダー、押出器等を備えた反応器を用い、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸もしくはその酸無水物及び遊離基発生剤もしくはその低沸点溶媒中の溶液を、約150℃以上約300℃以下の温度において加えて反応させ、低沸点溶媒を除去した後に生成物を公知の方法によってペレット化する。

【0016】また、加熱下においてキシレンのような有機溶媒にオレフィンコポリマーを溶解し、遊離基発生剤の存在下において反応を行うことも可能であるが、この方法は有機溶媒の除去に時間がかかり、かならずしも完全に除去されないためあまり好ましくない。

【0017】この反応に用いられる遊離基発生剤は、公知の材料より選ばれるが、有機過酸化物が特に好ましい。有機過酸化物として、例えば過酸化ベンゾイル、過酸化ジクミル、過酸化ジクミル、過酸化ラウロイル、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、ジ-t-ブチルペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、t-ブチルペルオキシベンゾエート、及びクメンヒドロペルオキシドを用いることができ、これらは反応温度によってきまる。

【0018】水への成分(a)及び(b)の分散は、成分(a)をその融点以上の温度に加熱することにより液化し、塩基(b)、水及び必要により界面活性剤を攪拌しながら酸グラフト化コポリマーに加える方法により行われる。この方法の他の態様により、(a)、(b)、及び必要により界面活性剤の混合物を水又は水を含むすべての成分に加え、加熱下において攪拌する。周囲以上の高温及び圧力において良好な安定性を有する分散液が得られる。

【0019】上記のように、界面活性剤を用いても用いなくても分散は可能であるが、グラフト共重合された α 、 β -不飽和ジカルボン酸もしくはその酸無水物の量が低い場合には界面活性剤を使用することが望ましい。その使用レベルは好ましくは成分(a)の25重量%以下である。25重量%を越えると、ペイントフィルムの耐水性が低下する。

【0020】あらゆるタイプの界面活性剤を用いてもよいが、ノニオン界面活性剤がその低毒性のため望ましい。ノニオン界面活性剤が主要成分であるノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤及びフルオロ界面活性剤

(少量のハロゲン含有成分が許容される場合)の組合せを用いてもよい。

【0021】ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ソルビタンアルキルエステル、及びポリグリセリンエステルがノニオン界面活性剤の例である。高分子量PLURONIC界面活性剤も用いてよい。

【0022】カルボキシレート、スルホネート、及びホスフェートがアニオン界面活性剤の例である。フルオロ界面活性剤はアニオン、ノニオン又はカチオンであってよい。

【0023】成分(a)は水への分散を良好にするため塩基で中和される。水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルアミン、ジェチルアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール及びモルホリンが用いてよい塩基の例である。有機アミンの使用は、他の望ましい特性を達成するために少量のVOCの混入が許容される場合においてのみ適している。

【0024】樹脂の親水性は用いられる塩基のタイプによってきまるため、条件を適切に選択することが必要である。エタノールアミン及び2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールのようなヒドロキシル基を有するアミンは、その強力な親水性が望ましい場合に好ましい。アンモニアは、ペイントシステムからのVOCの除去が最も重要である場合に好ましい。用いられる塩基の量は成分(a)のカルボキシル基の当量の0.3~1.5倍が適しており、0.5~1.2倍が好ましい。

【0025】本発明の好ましい組成物は、樹脂部分としてビスフェノールとエピクロロヒドリンの縮合からの水分散性ジエポキシ樹脂及び水分散性環式脂肪族ジエポキシ樹脂からなる群の少なくとも1種と架橋したマレエトオレフィンコポリマーを含む。

【0026】ジエポキシ樹脂と酸グラフト化オレフィンコポリマーの混合物の硬化を促進するために2種の異なるタイプの触媒を用いてよい。1つのシステムにおいて、酸触媒がジエポキシ樹脂エマルジョンと共に用いられる。異なるエポキシドを用いてもよいが、環式脂肪族ジエポキシが好ましい。エポキシは、酸グラフト化プロピレン/ α -オレフィンコポリマーの十分な架橋が起き、高湿度において完全に一体となるレベルで用いられるが、このレベルは、基材への接着が本発明のコーティング上に塗布されたトップコートの架橋メカニズムにより妨害されるような過剰なレベルではない。エポキシレベルは2つの樹脂の理論当量をベースとした酸グラフト化プロピレン/ α -オレフィンコポリマーのレベルの約

50~600%、好ましくは200%である。これらのレベルは、ジエポキシ樹脂が約135の当量を有する場合のマレエトプロピレン/ α -オレフィンコポリマーのレベルの約12~75重量%、好ましくは25重量%である。酸触媒、好ましくはパラトルエンスルホン酸(PTSA)タイプは酸グラフト化オレフィンコポリマーとエポキシ樹脂の混合重量の2~4重量パーセントのレベルで用いられる。

【0027】第二のシステムは、ジエポキシ樹脂、好ましくはビスフェノールA/エピクロロヒドリンタイプ、及び3級アミン触媒の使用を含む。用いられるエポキシ及び触媒のレベルは上記の酸触媒化システムに用いたレベルと同じである。硬化温度はアミンを用いる場合は約25℃ほどと低く、硬化触媒が酸である場合には約150℃と高い。本発明のエポキシ架橋した、酸グラフト化オレフィンコポリマーは本発明の非水性樹脂部分を約40~約90重量パーセント含む。

【0028】酸グラフト化オレフィンコポリマー/エポキシ樹脂/触媒含有系と共に種々の他の樹脂を用いてよい。その主要な目的は、本発明のコーティングの硬度のような物理特性を改良することである。アクリルエマルジョン及びポリウレタンエマルジョンは、固体を基準として酸グラフト化オレフィンコポリマーの0~100重量パーセント、好ましくは約50重量パーセントのレベルで用いられる。硬度を改良することに加え、メラミン樹脂はエポキシ架橋した/酸グラフト化オレフィンコポリマーコーティングをさらに架橋するために用いてもよい。メラミン樹脂は固体を基準としてエポキシ架橋した/酸グラフト化オレフィンコポリマー組成物の10重量パーセントまでのレベルで用いられる。

【0029】本発明は美的効果及び機能を与えるために顔料を用いる。導電性カーボンブラック、タルク並びに他の有機及び無機顔料を用いてよい。カーボンブラック及びタルク顔料は各々エポキシ架橋した/酸グラフト化オレフィンコポリマーの約25重量パーセントであってよい。本発明を以下の実施例においてさらに詳細に説明する。

【0030】

【実施例】

例A

無水マレイン酸によるコポリマーのグラフト化
攪拌器、冷却器及び添加漏斗を備えた四口フラスコ内で250gのプロピレン/ヘキセン-1コポリマー(プロピレン数平均分子量55,000)を加熱し液化した。次いで、系の温度を220℃に保ち、20gのメチルエチルケトン(MEK)中の8gの5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキセン及び20gの無水マレイン酸を攪拌しながら1時間かけて加え、1時間反応を行った。反応後、MEKを窒素流により除去し、反応生成物を室温に冷却した。GPCで分子量を測定すると、15,000の数平均分子量を示した。グ

ラフト化無水マレイン酸の量は5.1 %であった。

【0031】例2

例Aと同様の方法により、20g の無水マレイン酸及び8g の5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキセンを250gのプロピレン-ブテンコポリマー（プロピレン部分45重量パーセント、数平均分子量47,000）と反応させ、グラフトした無水マレイン酸の量が6重量パーセントであるグラフトコポリマーを得た。この生成物の数平均分子量は8000であった。

【0032】グラフト化コポリマーの水性エマルジョンの製造

例C

攪拌器、冷却器、及び窒素散布器を備えたフラスコ内

で、10g の界面活性剤（Rhône-Poulenc 製Igepal CO-61*

*O)を混合し、110℃に加熱し、そして50gの例Aで製造したグラフトコポリマーを攪拌しながらゆっくり加えた。グラフトコポリマーが融解後、混合物を100℃に冷却した。90℃においてアンモニアの14%溶液を20g加えた。

【0033】温度を100℃に保ちつつ、90℃の水を攪拌しながらゆっくり加えた。水を140g添加し、得られた乳白色の液体をフラスコから取り出した。

【0034】例D及びE

例Cと同様の方法を用い、例A及びBの樹脂を以下の表1に示す組成で水中に分散させた。

【0035】

【表1】

例	グラフトコポリマー		界面活性剤				アミン	
C	例A	50	CO-610 ¹	10			アンモニア 28%	10
D	例A	50	Witflow 962 ²	8	Unithox 450 ³	2	アンモニア 28%	10
E	例B	80	CO-610 ¹	12			アンモニア 28%	10

1 Rhône-Poulenc 2 Petrolite Corp. 3 Witco

例C、D及びEのエマルジョンの当量は約1100である。

【0036】以下の例に示す組成において、特に示さない限り、エポキシ樹脂は135の当量を有する環式脂肪族ジエポキシ樹脂であり、商標CYRACURE UVR-6110としてUnion Carbideより販売されている。この触媒はパラトルエンスルホン酸（PTSA）である。チキソトロップは※30

※商標ACRYSQLとしてUnion Carbideより販売されている。湿潤剤は商標SILWETとしてUnion Carbideより販売されている。星印を付したすべての成分の重量パーセントは固体パーセントで示される。

【0037】

成分	重量パーセント(wt%)
例Cの水性エマルジョン	24.0
チキソトロップ	1.0
湿潤剤	0.2
水	74.8
	100.0

【0038】

成分	重量パーセント(wt%)
例Cの水性エマルジョン	24.0
エポキシ樹脂*	0.2
チキソトロップ	1.0
湿潤剤	0.2
水	74.4
PTSA*	0.2
	100.0

【0039】

成分	重量パーセント(wt%)
例Cの水性エマルジョン	24.0
エポキシ樹脂*	0.3

11

12

チキソトロープ	1.0
湿潤剤	0.2
水	74.3
PTSA	0.2
	<hr/>
	100.0

【0040】

例3

例Cの水性エマルジョン	24.0
エポキシ樹脂	0.6
チキソトロープ	1.0
湿潤剤	0.2
水	74.0
PTSA	0.2
	<hr/>
	100.0

【0041】

例4

例Cの水性エマルジョン	24.0
エポキシ樹脂	1.0
チキソトロープ	1.0
湿潤剤	0.2
水	73.8
	<hr/>
	100.0

【0042】

例5

例Cの水性エマルジョン	24.0
エポキシ樹脂	1.0
チキソトロープ	1.0
湿潤剤	0.2
水	73.6
PTSA	0.2
	<hr/>
	100.0

【0043】

例6

例Cの水性エマルジョン	24.0
エポキシ樹脂	1.0
導電性カーボンブラック	1.0
タルク	0.7
水	71.9

この分散液はサンドミルを施し、7+のHecman粉砕物を* *得た。これに以下の成分を加えた。

増粘剤	1.0
湿潤剤	0.2
PTSA	0.2
	<hr/>
	100.0

【0044】

例7

例Cの水性エマルジョン	24.0
ビスフェノールAエポキシ樹脂	1.0
導電性カーボンブラック	1.0
タルク	0.7
水	71.9

13

14

この分散液はサンドミルを施し、7+のHegman粉砕物を* * 得た。これに以下の成分を加えた。

増粘剤	1.0
湿潤剤	0.2
3級アミン触媒	0.2
	<hr/>
	100.0

【0045】

例8

例Cの水性エマルジョン	24.0
エポキシ樹脂*	1.0
ポリウレタンエマルジョン ¹	2.0
チキソトロープ	1.0
湿潤剤	0.2
水	71.6
PTSA*	0.2
	<hr/>
	100.0

¹ Cytec. より商標CYDROTHANEとして販売されている

※ ※ 【0046】

例9

例Dの水性エマルジョン	24.0
エポキシ樹脂*	1.0
アクリルエマルジョン ²	2.0
チキソトロープ	1.0
湿潤剤	0.2
水	71.6
PTSA*	0.2
	<hr/>
	100.0

² Zenecaより商標NEOCRYLとして販売されている

★ ★ 【0047】

例10

例Dの水性エマルジョン	24.0
エポキシ樹脂*	1.0
チキソトロープ	1.0
湿潤剤	0.2
水	71.6
PTSA*	0.2
	<hr/>
	100.0

【0048】

例11

例Eの水性エマルジョン	24.0
エポキシ樹脂*	1.0
チキソトロープ	1.0
湿潤剤	0.2
水	71.6
PTSA*	0.2
	<hr/>
	100.0

【0049】

例12

例Eの水性エマルジョン	24.0
エポキシ樹脂*	2.0
チキソトロープ	1.0
湿潤剤	0.2
水	70.6

15
PTSA'

0.2
100.0

16

【0050】上記例の組成物を表2に当量で示す。 * * 【表2】

例	マレエートプロピレン- α -オレフィン 当量/g	ジエポキシ 当量/g	当量比 マレエートプロピレン- α -オレフィン: エポキシ
対照	0.004/4	0/0	1:0
1	0.004/4	0.001/0.2	3:1
2	0.004/4	0.002/0.3	2:1
3	0.004/4	0.004/0.6	1:1
4	0.004/4	0.008/1.0	1:2
5	0.004/4	0.008/1.0	1:2
6	0.004/4	0.008/1.0	1:2
7	0.004/4	0.008/1.0	1:2
8	0.004/4	0.008/1.0	1:2
9	0.004/4	0.008/1.0	1:2
10	0.004/4	0.008/1.0	1:2
11	0.004/4	0.008/1.0	1:2
12	0.004/4	0.016/2.0	1:4

【0051】前記例の成分をよく混合し、ハンドスプレーにより約60psi(414kPa)でTPO基材上へ塗布し、0.3~0.5ミル(7.62~12.7 μ)のフィルムを形成した。コートされた基材を約120℃で10分間焼成した。焼成サイクル後、コートされた部材を室温に冷却した。例7を除き、実施例の生成物でコートされた冷却された基材にメラミン硬化性、熱硬化性溶媒をベースとするベースコート及びクリアコートペイントを塗布した。例7の生成物でコートされた冷却された基材にはイソシアネート硬化性、熱硬化性溶媒をベースとするベースコート及びクリアコートペイントを塗布した。ペイントされた部材を約10分間風乾し、メラミン硬化性ペイントを120℃/30分焼成し、イソシアネート硬化性ペイントを82℃/30分焼成した。すべての冷却された基材を以下に示す方法で接着についてテストした。この結果を表3に示す。

【0052】本発明のコーティングの接着及び架橋度は、クロスハッチ接着テストを行い、フィルムの粘着性の程度を観察することによりもとめた。接着テストは、

コートされた表面をカッターで切断し、1mm間隔で100枚のクロスハッチを形成することからなる。クロスハッチされた表面をセロハンテープと接触させ、180°の角度で剥がすことにより、残っているクロスハッチの数を数えた。接着及び粘着度の結果を表3に示す。

【0053】45重量%トルエン及び55重量%VM&Pナフサからなる合成ガソリン混合物にXの傷をつけたペイントされた基材を1時間浸すことにより、上記のようにしてペイントした部材を耐ガソリン性についてテストした。ペイント接着の損失を目視でもとめた。結果を表3に示す。

【0054】上記のようにしてペイントした部材を38℃において100%耐相対湿度についてテストした。テストした部材を上記の接着テストを用いて240時間後に評価した。耐湿度性の結果を表3に示す。

【0055】

【表3】

組成物	接着 10分 120℃	ペイン トした 接着	ペイントし たガス耐性 1時間浸漬	ペイントした 耐湿性 240時間	硬化 10分/120℃
対照	10	10	10	0(接着せず)	粘着性
1	10	10	10	5(わずかに接 着)	粘着性
2	10	10	10	10	わずかに粘着性
3	10	10	10	10	わずかに粘着性
4	10	10	10	10	粘着性
5	10	10	10	10	わずかに粘着性
6	10	10	10	10	わずかに粘着性
7	10	10	10	10	粘着性無
8	10	10	10	10	粘着性無
9	10	10	8	10	粘着性無
10	10	10	10	10	わずかに粘着性
11	10	10	8	0(接着せず)	わずかに粘着性
12	10	10	8	10	わずかに粘着性

等級：0＝劣 10＝優

【0056】

【発明の効果】本発明により、ポリプロピレンをベースとする基材用のハロゲンを含まない熱硬化性接着促進コーティングが提供される。また、ポリプロピレンをベースとする基材へのその後のコーティングの接着を促進する非ハロゲン化樹脂を含むVOCを含まないコーティング組成物が提供される。

【0057】また、高湿度に晒されかつ繰り返しガソリ*

ンと接触されるであろう自動車部品のポリプロピレンをベースとする表面へのその後のコーティングの接着を促進するコーティングが提供される。また、乾燥すると、ポリプロピレンをベースとする表面へのその後のコーティングの接着を促進する非ハロゲン化樹脂を含むVOCを含まない水性コーティング組成物でコートされた、ポリプロピレンをベースとする表面を有する製品が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 フランク エイシャー スタッブス
アメリカ合衆国、インディアナ 46375,
シェラービル、ファームデイル ロード
1517

(72)発明者 ジョセフ マリオン メコッツィ
アメリカ合衆国、インディアナ 46324,
ハモンド、ロカスト 228

(72)発明者 デビッド ジョセフ ミクロス
アメリカ合衆国、イリノイ 60402, パー
ウィン、サウス スコービル ナンバー2
1214

(72)発明者 アレクサンダー レオ ニーマーク
アメリカ合衆国、イリノイ 60610, シカ
ゴ、イースト スコット ストリート
65, アpartment 5エム